

**Method for forming ferrite film.**

Patent Number: ☐ [EP0259975](#), B1  
Publication date: 1988-03-16  
Inventor(s): OISHI MASAO; SAITO TAKAO; ABE MASANORI; TAMAURA YUTAKA; ISHIKAWA KATSUKIYO  
Applicant(s): NIPPON PAINT CO LTD (JP)  
Requested Patent: ☐ [JP63042378](#)  
Application Number: EP19870307033 19870807  
Priority Number(s): JP19860187365 19860808  
IPC Classification: G11B5/858; G11B5/84  
EC Classification: [G11B5/84](#), [G11B5/858](#), H01F41/24  
Equivalents: DE3776240D, JP1979295C, JP7006072B, ☐ [US4837046](#)  
Cited Documents: [WO8102311](#); [US4171231](#); [JP57169091](#)

---

**Abstract**

---

A method for forming a ferrite film by causing a ferrite crystallization reaction on a substrate, comprises simultaneously bringing into contact with the substrate, in a deoxidized atmosphere, an aqueous solution of an oxidizing agent and a deoxidized aqueous solution containing ferrous ions.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-42378

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 23 C 22/68識別記号  
庁内整理番号  
8520-4K

⑬公開 昭和63年(1988)2月23日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 フェライト膜の形成方法

⑮特 願 昭61-187365

⑯出 願 昭61(1986)8月8日

⑰発明者 大石 雅夫 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内  
 ⑰発明者 斉藤 孝夫 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内  
 ⑰発明者 石川 勝清 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内  
 ⑰発明者 阿部 正紀 東京都大田区西嶺町9丁目6番705号  
 ⑰発明者 玉 浦 裕 神奈川県横浜市港南区日野町865-3 港南台住宅13-105  
 ⑰出願人 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市大淀区大淀北2丁目1番2号  
 ⑰代理人 弁理士 青山 葆 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

フェライト膜の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 脱酸素雰囲気下に酸化剤水溶液をフェライト膜を形成する基材表面に流下または噴霧し、同時に少なくとも第1鉄イオンを含む脱酸素水溶液を供給して、フェライト結晶化反応を前記基材上で行なわせることを特徴とするフェライト膜の形成方法。

2. 酸化剤水溶液が亜硝酸塩を含有する水溶液である第1項記載の方法。

3. 酸化剤水溶液が溶存酸素水である第1項記載の方法。

4. 脱酸素水溶液が第1鉄イオンのみを含む第1項記載の方法。

5. 脱酸素水溶液が第1鉄イオンの他に、  
 $Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、  
 $Mn^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $V^{4+}$ 、 $V^{5+}$ 、  
 $Sb^{5+}$ 、 $Li^{+}$ 、 $Mo^{4+}$ 、 $Mo^{5+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、

$Rd^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Sn^{4+}$ 、  
 $Sn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$  またはそれらの混合物を  
 含有する第1項記載の方法。

6. 脱酸素水溶液が共存することにより沈着物を形成するイオン種が存在する場合、2またはそれ以上の部分に分割される第1項記載の方法。

7. 第1鉄イオンを含む脱酸素水溶液が酸化剤水溶液と別のノズルにより基材表面上に流下または噴霧される第1項記載の方法。

8. 基材表面上に流下または噴霧された水溶液が重力または遠心力によって流動性が付与される第1項記載の方法。

9. 基材表面上に流下または噴霧された水溶液が流動性により連続的に基材表面上から流出する第1項記載の方法。

10. 基材表面がプラズマ前処理される第1項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(発明の利用分野)

本発明は、磁気記録媒体、光磁気記録媒体、磁

気ヘッドなどに広く応用されている $\text{Fe}^{2+}$ を含むスピネル型フェライト膜の作製法に関する。

(発明の背景)

従来、フェライト膜を固体表面に形成する方法としては、バインダーを用いる塗布法とバインダーを用いない方法に大別されている。

塗布法によるフェライト膜の例としては、現在磁気テープ、磁気ディスク等には広く用いられているが、(イ)フェライト粒子の間の非磁性のバインダーが存在するため磁気記録密度が低く、多結晶であることを必要とする素子には利用できない。(ロ)膜の磁気異方性を得るのにフェライト粒子の形状異方性を利用するため、針状の微粒子が得られる $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に限られるという制約があった。

一方、バインダーを用いないフェライト膜作製法としては、溶液コート法、電気泳動電着法、スパッタ、真空蒸着、アーク放電などの乾式メッキ法、熔融スプレー法、気相成長法などが従来知られているが、いずれの方法にしても高温(3

00℃以上)を必要とし、融点、分解温度の低い物質または熱安定性に欠ける物質を基板として用いることができない制約があった。

そこで、本発明者等は、既に前記した従来のフェライト膜形成の方法とはその技術思想を全く異にした新規な方法、すなわち固体表面に、金属イオンとして少なくとも第1鉄イオンを含む水溶液を接触させて、前記固体表面に $\text{FeOH}^+$ 又はこれと他の水酸化金属イオンを吸着させ、吸着 $\text{FeOH}^+$ の酸化によりフェライト結晶化反応を行なわせるフェライト膜形成法を提案(特開昭57-111929号公報)した(以下、従来法と対比して湿式メッキ法と言う)。

しかしながら、湿式メッキ法は工業的規模での生産に十分な生成速度が得られておらず、生成速度を高めてより高い品質のフェライト膜を得るために様々な改良が提案されている。

フェライト膜の生成は前述のように第1鉄イオンもしくはその他の金属イオンの吸着、そして吸着されたイオンの酸化が交互に起こり、進行する。

従って、基材の金属イオン含有水溶液への浸漬および酸化( $\text{N}_2$ ガスと $\text{O}_2$ ガスの混合ガスとの接触)を交互に行なう方法が提案されているが、工程が煩雑であり実際的でない。基板表面上で上記浸漬・酸化を一度に行なうことも考えられるが、これはフェライト膜の形成以外にフェライトの小さな粒子も同時に生成し、フェライト膜の品質が劣化する。従って、生じたフェライト微粒子の除去に多大な努力を払わなければならない。

本発明者は上記困難性の原点は反応が常に酸性雰囲気下で行なわれ、酸化のコントロールが比較的困難であることを見出した。本発明者等は酸化条件に変更を加え、その反応のコントロールを容易にすることを検討した。

(発明の内容)

即ち、本発明は脱酸素雰囲気下に酸化剤水溶液をフェライト膜を形成する基材表面に流下または噴霧し、同時に少なくとも第1鉄イオンを含む脱酸素水溶液を供給して、フェライト結晶化反応を前記基材上で行なわせることを特徴とするフェラ

イト膜の形成方法を提供する。

本発明を図面に基づいて説明する。

第1図は本発明方法を実施するための装置の一つの態様を示す模式図である。

第2図は本発明方法を実施するため装置の別の態様を示す模式図である。

本発明によれば、酸化剤水溶液(1)はフェライト膜を形成する基材(2)の表面に流下または噴霧される。第1図の態様は噴霧口(3)による噴霧の態様を示しているが、流下、例えば液滴滴下等の方式を用いてもよい。酸化剤水溶液(1)は酸化剤、例えば亜硝酸塩、硝酸塩、過塩素酸塩、過酸化水素、有機過酸化物等を含む水溶液である。酸化剤水溶液(1)はまた溶存酸素を含む水溶液であってよい。酸化剤水溶液にはpHの安定化のために緩衝液を添加してもよい。

本発明のように、酸化剤水溶液を流下または噴霧すれば、基材表面上のみで酸化反応を進行させることができ、しかも酸化剤水溶液の量(濃度)、種類をコントロールすることにより、酸化反応の

進行及び液体内で発生するフェライト微粒子の量を減少させることも可能となるなど反応の制御が容易となる。さらに基板上での酸化反応において水溶液薄膜の厚さに依存しなくなる。(従来の酸化雰囲気下では酸化性ガスの拡散によるため水溶液薄膜の厚さに依存する。)

本発明では、基材(2)表面で酸化剤水溶液(1)または第1鉄イオンを含む脱酸素水溶液(4)による反応が均一かつ均質におこるように、両水溶液には流動性を付与するのが好ましい。流動性の付与は例えば、第1図または第2図に示すように回転板(5)の上に基材を置いて遠心力の作用により付与してもよい。また、基材を傾斜ないし垂直の姿勢にして、重力の作用により行なってもよい。

更に基材表面の水溶液に流動性を付与して、連続的に水溶液が基材表面から流出(オーバーフロー)するようにすれば、基材表面上の水溶液は常に新しい供給水溶液で更新され、液体内で発生したフェライト微粒子は前記流れに従って系外に排出されることになるので特に好ましい。本発明に

て得られる他、金属自体を酸に溶かすことで得ることができる。また、第1鉄イオン、および必要に応じてその他の金属イオン( $M^{n+}$ )が所定の基材表面に吸着して一連のフェライト膜生成反応を行なうためには、前記各水酸化金属イオンを前記水溶液中に存在させることが必要である。水溶液に存在させるアニオンとしては、塩酸基、硫酸基等の無機酸基や酢酸基、酒石酸基等の有機酸基が用いられ、殊に好適には塩酸基、酢酸基が用いられる。水溶液のpHは、水溶液中に存在するアニオン、金属イオンの種類に応じて適宜選択され、制御されるが、好ましくは6~11、より好ましくは7~11の数値範囲とされることがよい。pHの安定化のために、例えば酢酸ナトリウムなどの緩衝液または緩衝効果のある塩を加えてもよい。

第1金属イオンに共存させる $M^{n+}$ イオンが沈澱物を生ずる場合には、脱酸素水溶液(4)は例えば第2図の(4')に示すように2個以上に分割して使用してもよい。

においては、円盤上に設置して遠心力により水溶液に流動性を付与することが、液膜の平均化、薄膜化の上で好ましく、更にこの遠心力により基材表面上の水溶液を系外に連続的に流出させることでフェライト生成の反応を常に新鮮な水溶液の下で最適に行なわせることができる。この場合基材表面は100~2000rpm、好ましくは150~500rpmで回転させるのが望ましい。

基材表面に供給される両水溶液(1)および(4)の量は、一般に基材表面の温度、水溶液に付与される流動性の程度等により選択されるが、一般的には0.01~10ml/cm<sup>2</sup>min好ましくは0.1~1ml/cm<sup>2</sup>min程度とされることがよく、少なすぎると生成されるフェライト膜の均一、均質化の点で好ましくなく、他方多すぎると水溶液の消費が多くなることや、温度の維持が困難となる。

本発明において、フェライト膜形成のために用いられる鉄原子(Fe)および酸素原子(O)、更に必要に応じてその他の金属原子(M)を供給する脱酸素水溶液(4)は、金属塩を水に溶かすことによ

前記水溶液が金属イオンとして $Fe^{3+}$ イオンのみを含む場合には、金属元素として鉄のみを含むスピネル・フェライト即ちマグネタイト $Fe_3O_4$ あるいはマグヘマイター $Fe_2O_3$ の膜として得られ、水溶液が $Fe^{3+}$ イオンとその他の遷移金属イオン $M^{n+}$  ( $M=Zn^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Sb^{3+}$ 、 $Li^{+}$ 、 $Mo^{3+}$ 、 $Ti^{4+}$ 、 $Rd^{2+}$ 、 $Mz^{2+}$ 、 $Ag^{3+}$ 、 $Si^{4+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Sn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $In^{3+}$  など)を含む場合金属元素を含むフェライトの膜、例えばMが一種の場合にコバルトフェライト( $Co_xFe_{3-x}O_4$ )、ニッケルフェライト( $Ni_xFe_{3-x}O_4$ )…などの膜が得られ、Mが数種の場合に $Mn-Zx$ フェライト

( $Mn_xZ_yFe_{3-x-y}O_4$ )などの混晶フェライトの膜が得られることになるが、これらのいずれの膜の作成においても本発明は適用できるものである。

本発明において用いられる第1鉄イオンを含む脱酸素水溶液は、準備貯留された状態において非酸化条件を満足することが重要であり、このため

に水溶液の作成に使用される水は通常脱気蒸留水が用いられる。

本発明において用いられる基材(5)は、その表面において $\text{FeOH}^+$ の吸着に対しての界面活性を有するものであって、前記水溶液に対する耐性を有するものであれば、金属であっても非金属であっても格別支障なく使用することができる。このような基材に使用できる物質としては、具体的には、ステンレス等の鉄を含む合金、鉄の酸化物例えば $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、フェライト等、金、白金、パラジウム等の貴金属、蔗糖、セルロースなどのOH基を有する糖類、プラスチック等々を、ブロック状、円筒状、フィルム状としてあるいは他の基材表面に付着させてなるもの、また鋼等の非金属イオンを固体表面に結合させたもの等々を例示的に掲げることができる。前記基材の表面は、界面活性を呈する他、所望する表面平滑度を持つことが望まれる。

また本発明における基材表面の界面活性は、前記基材それ自身がその性質上本来的に備えている

の気体の一種又は二種以上を用いることが可能であるが、好ましくは含酸素気体を用いることが望ましい。

プラズマ処理によって有効な界面活性を示す物質としては、金属、非金属のどちらでも良いが磁気記録媒体などへの応用を考えると、金属としてアルミニウム、ステンレスなど、非金属としてはポリエチレンテレフタレート、テフロン、アクリル、ポリカーボネート等のプラスチック、セラミックガラス、雲母などが挙げられる。

またプラズマ処理を行なうことにより、基材の水溶液に対する濡れ性が著しく改善され、基材表面上に均一な水溶液の薄膜が得られるという効果もある。

また、反応を実行させるための加温条件は、水溶液の沸点以下の範囲において好ましくは60℃～90℃の範囲で行なうことがよい。

本発明の反応は本質的に脱酸素雰囲気下で行なわれるのが好ましい。酸素が多量に存在する条件下では、不必要な酸化反応が進行し、酸化反応を

場合の他、本来的にはそのような性質を有しない材料の上に、表面として界面活性層を形成をさせるようにしてもよい。このような界面活性の表面を形成させる場合には前記したような性質を本来的に有している物質を表面層コートとして大概使用することができ、コート層形成の手段としては、基材が高温に耐えるものであれば、スパッタリング、真空蒸着、アーク放電、溶着法等の真空堆積法を用いて鉄の酸化物等を基材表面にコートさせてもよいは、その他の場合には、通常の化学メッキ法を用いて表面を形成させるようにしてもよい。またこれらの方法の他に、基材表面にプラズマ処理を施して界面活性を得る前処理法も有効である。

ここでいうプラズマ処理とは、グロー放電、コロナ放電、マイクロ波放電により発生したプラズマによる界面活性化であり、常圧、減圧のどちらでもよい。また使用される気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウム、水素アンモニア及び含酸素気体として酸素、二酸化炭素、一酸化炭素、二酸化窒素、二酸化硫黄、空気等の反応性、非反応性

コントロールする本発明に趣旨から外れる。具体的には窒素雰囲気下で反応を行うのが好ましい。

(発明の効果)

本発明によれば、極めて効率よくフェライト膜を形成することができる。また使用する原料水溶液の量的なコントロールにより、反応が抑制でき、均質かつ均一な膜厚のフェライト膜が形成できる。

(実施例)

本発明を実施例により更に詳細に説明する。

#### $\text{FeCl}_3$ 水溶液の調製

予め $\text{N}_2$ ガスにより脱酸素を行なったイオン交換水1ℓに $\text{FeCl}_3$ 6gを溶解し、アンモニアでpH6.9に調整して $\text{FeCl}_3$ 水溶液を調製した。

#### $\text{FeCl}_3$ と $\text{CoCl}_2$ の混合溶液の調製

予め $\text{N}_2$ ガスにより脱酸素を行なったイオン交換水1ℓに $\text{FeCl}_3$ 6gおよび $\text{CoCl}_2$ 3gを溶解し、アンモニアでpH6.9に調整することにより、 $\text{FeCl}_3$ と $\text{CoCl}_2$ の混合溶液を得た。

#### $\text{MnCl}_2$ 水溶液の調製

予め $\text{N}_2$ ガスにより脱酸素を行なったイオン交

換水1ℓに $\text{MnCl}_2$ 3gを溶解し、アンモニアでpH 1.0に調整することにより、 $\text{MnCl}_2$ 水溶液を得た。

#### $\text{ZnCl}_2$ 水溶液の調製

予め $\text{N}_2$ ガスにより脱酸素を行なったイオン交換水1ℓに $\text{ZnCl}_2$ 3gを溶解し、アンモニアでpH 6.5に調整することにより、 $\text{ZnCl}_2$ 水溶液を得た。

#### $\text{FeCl}_2$ と $\text{MnCl}_2$ の混合溶液の調製

予め $\text{N}_2$ ガスにより脱酸素を行なったイオン交換水1ℓに $\text{FeCl}_2$ 6gおよび $\text{MnCl}_2$ 3gを溶解し、アンモニアでpH 7.2に調整した。またpHをこれ以上あげると白濁した。

#### 酸化剤水溶液1の調製

予め $\text{N}_2$ ガスにより脱酸素を行なったイオン交換水1ℓに $\text{NaNO}_2$ 1gを溶解し、アンモニアでpH 6.9に調整することにより、 $\text{NaNO}_2$ 水溶液を得た。

#### 酸化剤水溶液2の調製

イオン交換水1ℓに空気バブリングを行ない、

pmで回転させながら脱酸素イオン交換水をスプレーしながら、温度70℃まで加温した。次いで、装置内に $\text{N}_2$ ガスを導入し脱酸素雰囲気を形成した。

このものに、 $\text{FeCl}_2$ と $\text{CoCl}_2$ の混合溶液と酸化剤水溶液1を2つのスプレーノズルによりポリカーボネート板上に各々50ml/minの割合で供給した。約15分後、ポリカーボネート板を取り出すと、板上に黒色鏡面膜が約0.15μmの厚さで形成された。組成分析の結果、 $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$ 膜であることが判明した。

#### 実施例3

第2図に示す如き装置に表面研磨した石英ガラス板(直径130mm、厚さ2mm)を設置し、400rpmで回転させながら脱酸素イオン交換水をスプレーしながら、温度70℃まで加温した。次いで、装置内に $\text{N}_2$ ガスを導入し脱酸素雰囲気を形成した。

このものに、 $\text{FeCl}_2$ 水溶液、 $\text{MnCl}_2$ 水溶液および酸化剤水溶液1を3つのスプレーノズルにより

アンモニアでpH 6.9に調整することにより、溶存酸素含有水を得た。溶存酸素量は15ppmであった。

#### 実施例1

第1図に示す如き装置にコロナ放電により親水化処理をしたポリカーボネート板(直径120mm、厚さ1.2mm)を設置し、400rpmで回転させながら脱酸素イオン交換水をスプレーしながら、温度70℃まで加温した。次いで、装置内に $\text{N}_2$ ガスを導入し脱酸素雰囲気を形成した。

このものに、 $\text{FeCl}_2$ 水溶液と酸化剤水溶液1を2つのスプレーノズルによりポリカーボネート板上に各々50cc/minの割合で供給した。約15分後、ポリカーボネート板を取り出すと、板上に黒色鏡面膜が約0.15μmの厚さで形成された。X線回折の結果、マグネタイトであることが判明した。

#### 実施例2

第1図に示す如き装置に表面研磨した石英ガラス板(直径130mm、厚さ2mm)を設置し、400r

ポリカーボネート板上に各々30ml/minの割合で供給した。約15分後、ポリカーボネート板を取り出すと、板上に黒色鏡面膜が約0.15μmの厚さで形成された。組成分析の結果、 $\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}$ 膜であることが判明した。

#### 比較例1

第1図に示す如き装置に表面研磨した石英ガラス板(直径130mm、厚さ2mm)を設置し、400rpmで回転させながら脱酸素イオン交換水をスプレーしながら、温度70℃まで加温した。次いで、装置内に $\text{N}_2$ ガスを導入し脱酸素雰囲気を形成した。

このものに、 $\text{FeCl}_2$ と $\text{MnCl}_2$ の混合溶液と酸化剤水溶液1を2つのスプレーノズルによりポリカーボネート板上に各々60ml/minの割合で供給した。約15分後、ポリカーボネート板を取り出すと黒色鏡面膜が約0.2μmの厚さで形成された。組成分析の結果、Mnが殆ど含まれていなかった。

このことにより、金属種のフェライト膜への導

入は、その金属イオンのフェライト膜への吸着、pH依存性により異なり、場合によっては基板への供給方法を変えるべきである。

#### 実施例4

第2図に示す如き装置に もう一つのスプレーノズルを設けた装置に表面研磨した石英ガラス板(直径130mm、厚さ2mm)を設置し、400rpmで回転させながら脱酸素イオン交換水をスプレーしながら、温度70℃まで加温した。次いで、装置内にN<sub>2</sub>ガスを導入し脱酸素雰囲気を形成した。

このものに、FeCl<sub>3</sub>水溶液、MnCl<sub>2</sub>水溶液、ZnCl<sub>2</sub>水溶液および酸化剤水溶液2を4つのスプレーノズルによりガラス板上に各々20ml/minの割合で供給した。約15分後、ポリカーボネート板を取り出すと、板上に黒色鏡面膜が約0.15μmの厚さで形成された。組成分析の結果、Mn<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2.3</sub>Oであることが判明した。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するための装置の略図である。

第2図は本発明の方法を実施するための別の装置の略図である。

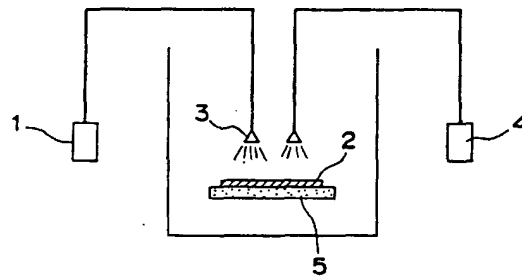
図中、(1)…酸化剤水溶液、(2)…基材、(3)…噴霧口、(4)…脱酸素水溶液、(5)…回転板を示す。

特許出願人 日本ペイント株式会社

代理人 弁理士 青山 保 ほか2名



第1図



第2図

